

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-191438

(43)公開日 平成7年(1995)7月28日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 C 5/38  
1/035

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平6-272156

(22)出願日 平成6年(1994)11月7日

(31)優先権主張番号 149500

(32)優先日 1993年11月9日

(33)優先権主張国 米国 (U.S.)

(71)出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー  
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ  
チェスター, ステイト ストリート343

(72)発明者 エリック リチャード シュミット  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14612,  
ロチェスター, アップルウッド ドライブ  
260

(72)発明者 ゼアズ マーシャ フェラー  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14615,  
ロチェスター, ラグランジ アベニュー  
409

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 写真要素の処理方法及び定着液

(57)【要約】

【目的】 塩化銀系写真記録材料の定着速度を改善すること。

【構成】 像様露光して現像した後のハロゲン化銀写真要素の処理方法において、90モル%よりも多くの塩化銀を含むハロゲン化銀の1種以上の乳剤または析出物を含有するハロゲン化銀写真要素を、定着量の亜硫酸塩と定着促進量のチオエーテル化合物とを含むpH≥7の定着液であってチオ硫酸塩含有量が0.05モル/リットル未満である定着液において定着する工程を含む前記処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 像様露光して現像した後のハロゲン化銀写真要素の処理方法において、90モル%よりも多くの塩化銀を含むハロゲン化銀の1種以上の乳剤または析出物を含有するハロゲン化銀写真要素を、定着量の亜硫酸塩と定着促進量のチオエーテル化合物とを含むpH≥7の定着液であってチオ硫酸塩含有量が0.05モル/リットル未満である前記定着液において定着する工程を含む前記処理方法。

【請求項2】 定着量の亜硫酸塩と定着促進量のチオエーテル化合物とを含むpH≥7の定着液であって、チオ硫酸塩含有量が0.05モル/リットル未満である前記定着液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀写真要素の処理に関する。より詳細には、本発明は、定着主薬として亜硫酸塩を含有する水溶液を用いた塩化銀を含む写真要素の定着に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ハロゲン化銀写真の基本的な像形成プロセスは、ハロゲン化銀写真要素を化学線（例えば、光またはX線）で露光し、そしてその要素を湿式化学処理によって有用な像を表示させるものである。この処理の基本工程として、まず、写真要素を1種以上の現像剤で処理し、一部のハロゲン化銀を金属銀へ還元する工程が必要である。黑白写真材料の場合には、金属銀が所望の像を構成するのが普通である。カラー写真材料では、ハロゲン化銀が金属銀へ還元された場所で生じる現像主薬酸化体から生成する有機色素中の1種以上の像が有用な像を構成する。

【0003】 有用な黑白像を得るために未現像ハロゲン化銀を除去することが通常は望ましく、また有用なカラー像を得るために像形成後に写真要素からすべての銀を除去することが通常は望まれる。黑白写真では、未現像ハロゲン化銀の除去は、これをハロゲン化銀溶剤（通常、定着主薬と呼ばれている）で溶解することによって行われる。カラー写真では、金属銀を酸化し、そして酸化された金属銀と未現像ハロゲン化銀を定着主薬で溶解することによって銀の除去を行うことが一般的である。金属銀の酸化は、通常漂白剤と呼ばれている酸化剤によって行われる。酸化された銀と未現像ハロゲン化銀の溶解は、漂白定着液を用いた漂白定着法において漂白操作と同時にを行うこともできるし、また定着主薬を含有する別の処理液を用いて漂白操作の後に行うこともできる。

【0004】 写真要素の処理はできるだけ迅速に行うことが望ましく、当該技術分野で周知の処理法をさらに短縮迅速化した方法が熱望されている。全工程時間の多くを占める銀除去工程を短縮化することが、全処理時間を

短縮する方法の一つである。処理工程の促進と共に望まれ且つ要求されていることが、化学薬品の使用量が少なくて済みしかも汚染性の化学廃棄物の生成量が少ない写真要素及び処理液である。

【0005】 様々な種類の定着主薬及び銀溶剤が知られている。このような物質は、銀イオンまたはハロゲン化銀と共に比較的安定で且つ可溶性の反応生成物を形成する。このような剤には、例えば、アルカリ金属やアンモニウムのチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、亜硫酸塩、シアノ化物、アンモニア及び他のアミン類、米国特許第2,857,274号明細書に記載のイミド類；米国特許第3,772,020号及び同第3,959,362号明細書に記載のようなチオール類；米国特許第4,378,424号明細書に記載のメソイオン性1,2,4-トリアゾリウム-3-チオレート及び欧州特許出願公開第431,568号に記載の他のメソイオン性複素環式チオレート；ドイツ国特許出願公開第2,037,684号並びに米国特許第2,748,000号、同第3,033,765号、同第3,615,507号、同第3,958,992号、同第4,126,459号、同第4,211,559号明細書、同第4,211,562号、同第4,251,617号及び同第4,267,256号明細書に記載のようなチオ尿素類、チオ酸類及びチオエーテル類；米国特許第3,954,473号明細書に記載のホスフィン類；並びに米国特許第2,353,661号明細書に記載の濃縮ハロゲン化物溶液、が挙げられる。

【0006】 定着主薬として一般に好ましい化合物はチオ硫酸塩である。というのは、これらは安価であり、水溶性が高く、無毒、無臭であり、そして定着液中の幅広いpH範囲にわたり安定であるからである。その上、チオ硫酸塩は、銀イオン及びハロゲン化銀のどちらとも非常に安定な水溶性反応生成物を生成する。上記のチオ硫酸塩と同じ理由で亜硫酸塩も実用的な定着主薬であるが、但し、亜硫酸塩は臭化銀またはヨウ化銀を含有する写真材料の定着には有用ではない。亜硫酸塩は、塩化物含有量の高い写真要素に対して有効な定着主薬であり、このことが、例えば米国特許第5,171,658号明細書に記載されている。モル対モル基準によると、亜硫酸塩の定着作用はチオ硫酸ほど迅速ではないが、亜硫酸塩はチオ硫酸塩よりも硫黄廃棄量が少ないと、BOD（生化学的酸素要求量）が少ないと、及びCOD（化学的酸素要求量）が少ないと、といった写真処理廃棄物についての寄与が大きい。それゆえ、亜硫酸塩のもつ環境的利点を実現できるよう塩化銀系写真材料用の亜硫酸塩定着主薬の定着速度を改善する必要がある。

【0007】 漂白液または漂白定着液の中にチオエーテル化合物が存在すると漂白の有効性が改善されることが報告されている（例えば、英国特許第933,008号、米国特許第3,241,966号、同第3,76

7, 401号、同第4, 201, 585号、同第4, 695, 529号、同第4, 804, 618号、同第4, 908, 300号、同第4, 914, 009号、同第4, 965, 176号及び同第5, 011, 763号明細書並びに特願平2-44, 355号公報を参照のこと)。これらの文献には、チオエーテルを定着促進剤として使用することについては何ら記載がない。

【0008】Okazakiらの米国特許第4, 960, 683号明細書に、現像後の黑白分光増感写真材料を、脂肪族チオエーテル化合物及び/または複素環式チオールまたはチオエーテル化合物の存在下で定着する工程を含む、黑白感光材料の処理方法が記載されている。しかしながら、このような化合物が亜硫酸塩系定着液に有用であるという示唆はまったくない。

【0009】米国特許第5, 002, 861号明細書には、チオ硫酸アンモニウムによる定着が、チオシアノ酸アンモニウム、チオ尿素またはチオエーテル(例、3, 6-ジチア-1, 8-オクタンジオール)を使用すると促進されることが記載されている。しかしながら、これらの化合物が、亜硫酸塩のような他の定着主薬にも有用であるという示唆はまったくない。

【0010】SIR H953には、漂白剤としてアンモニウム1, 3-ジアミノプロパンテトラセタトフェレート(III)を含有する漂白液の直後の定着液中にチオエーテル含有化合物を存在させたカラー写真材料の処理方法が記載されている。このような処理の結果、写真材料における現像銀の漂白が改善されたと報告されている。しかしながら、このような化合物を亜硫酸塩系定着主薬に使用したという記載はまったくない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】塩化銀系写真記録材料の定着速度を向上させる材料または方法が必要である。さらに、亜硫酸塩系定着液の定着速度を向上させ、結果として写真処理のエコロジーを改善することができる材料または方法が必要である。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、定着量の亜硫酸塩と定着促進量のチオエーテル化合物とを含むpH≥7の定着液であって、チオ硫酸塩含有量が0.05モル/リットル未満である前記定着液を提供するものである。さらに、本発明は、像様露光して現像した後のハロゲン化銀写真要素の処理方法において、90モル%よりも多くの塩化銀を含むハロゲン化銀の1種以上の乳剤または析出物(deposit)を含有するハロゲン化銀写真要素を、上記の定着液において定着する工程を含む前記処理方法を提供するものである。

【0013】本発明の定着液は、定着主薬として亜硫酸塩を含有することによる環境的な利点を生かしながら迅速な定着を提供する。さらに、本発明の定着液は、安価であり、調製が容易であり、無毒、無臭であり、そして

幅広いpH範囲にわたり安定である。

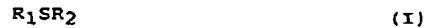
【0014】定着液における定着量の亜硫酸塩と定着促進量のチオエーテル化合物の相乗的な組合せによって、本明細書で記載するチオエーテル化合物が存在しないときの亜硫酸塩定着液の定着能を基準にした場合に、また亜硫酸塩が存在しないときのチオエーテル化合物の定着能を基準にした場合に、予測されるよりも迅速な定着が可能になる。

【0015】本発明のチオエーテルは、異なる2個の炭素原子に結合することによって硫黄の二つの原子価が満たされている2価の硫黄原子を1個以上有する化合物である。この2価の硫黄原子は、芳香族環、すなわちチオフェンや1, 3-チアゾールのような環に含まれているものではない。

【0016】本発明において有用なチオエーテル化合物は、単量体であっても重合体であってもよい。本発明において有用な単量体のチオエーテル化合物は下式(I)及び(II)で表すことができる。

【0017】

【化1】



【0018】上式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、同じであっても異なってもよい、炭素原子数1~約30個の置換または未置換の炭化水素基を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>が各々独立に1~10個の炭素原子を含有することが好ましい。式(I)の硫黄原子は、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>の炭素原子に結合されている。式(II)の硫黄原子は、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>の炭素原子に結合されている。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>で表される炭化水素基には、飽和または不飽和の、脂肪族または芳香族の、直鎖または分岐鎖の基が含まれる。これらの基は、炭素原子だけを含有することも、また窒素、酸素、リン、硫黄またはハロゲン原子を含有することもできる。例えば、上記の基は、1個以上のアミノ基；第4アンモニウム基；イミノ基；カルボニル基；カルボン酸、硫酸もしくはリン酸アミド基；ウレイド基；カルバメート基；スルホニル基；スルホン基；並びにカルボン酸、硫酸及びリン酸エステル基を含有するし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>の炭素含有部分同士を結合することができる。

【0019】炭化水素基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、式(I)及び(II)のチオエーテル基以外の結合によって結ばれて、環状化合物を形成することもできる。式(I)及び(II)における硫黄を含有する環は芳香族であってはならない。すなわち、チオフェンや1, 3-チアゾールによって代表されるような芳香族性を多少なりとも有するべきではない。

【0020】炭化水素基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、複素環式であってもよい飽和、不飽和または芳香族の環

基をそれぞれ含有することができる。芳香族環基の例としてベンゼン及びナフタレン基が挙げられる。複素環基の例として、ピリジン及びピリジニウム、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン及びピラジニウム、モルフォリン及びモルフォリニウム、ピペラジン及びピペラジニウム、ピペリジン及びピペリジニウム、ピラゾール及びピラゾリウム、インドール及び3H-インドリウム、ベンズインドール及びベンズ[e]インドリウム、オキサドール及びオキサゾリウム、ベンズオキサゾール及びベンズオキサゾリウム、ナフトオキサゾール及びナフトオキサゾリウム、ナフトチアゾール及びナフトチアゾリウム、チアゾリン及びチアゾリニウム、イミダゾール及びイミダゾリウム、チアゾール及びチアゾリウム、トリアゾール及びトリアゾリウム、チアジアゾール及びチアジアゾリウム、テトラゾール及びテトラゾリウム基、キノリン及びキノリニウム、イソキノリン及びイソキノリニウム、ベンズイミダゾール及びベンズイミダゾリウム、ベンズチアゾール及びベンズチアゾリウム、ベンズトリアゾール及びベンズトリアゾリウム、キノキサリン及びキノキサリニウム、フェナジン及びフェナジニウム基、が挙げられる。

【0021】炭化水素基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、例えば、アミノ基、グアニジノ基、第4アンモニウム基、ヒドロキシル基、ハロゲン化物、カルボン酸またはカルボキシレート基、アミド基、スルフィン酸基、スルホン酸基、スルフェート基、ホスホン酸基、リン酸基、ニトロ基及びシアノ基をはじめとする置換基を1個以上含むことができる。

【0022】R<sub>3</sub>基は、式(I I)における2個のチオエーテル硫黄原子を1個以上の炭素原子によって分離す 30

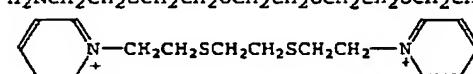
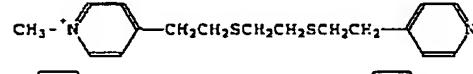
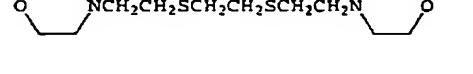
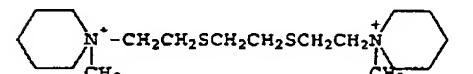
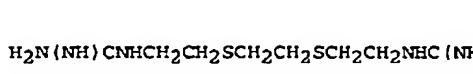
る2価の基である。式(I I)における2個のチオエーテル硫黄原子は、どちらも炭素である2個の原子によつて分離されていることが好ましい。R<sub>3</sub>基は、例えば、オキサリル及びケテニル基をはじめとする置換または未置換のエチレン基；置換または未置換の1, 2-エチニル基；エチニル基；置換または未置換の1, 2-ベンゼニル基；置換または未置換の1, 2-または2, 3-ナフタレニル基；置換または未置換の2, 3-または3, 4-ピリジニル基、キノリニル基またはピペリジニル基；置換または未置換の2, 3-ピラジニル基、ピペラジニル基またはキノキサリニル基、であってもよい。R<sub>3</sub>基は、約10個以下、好ましくは1~5個の炭素原子を有することができる。さらに、R<sub>3</sub>基は、先にR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>について記載したように置換されていてもよい。

【0023】本発明の好ましい単量体チオエーテル化合物は、式(I)及び(I I)で表される化合物のうち、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>の一方または両方が、ピリジン基やピリジニウム基及びモルフォリン基やモルフォリニウム基などの複素環式アミン基及び複素環式アンモニウム基をはじめとする芳香族または脂肪族のアミン基またはアンモニウム基、並びにグアニジン基またはグアニジニウム基を含有する化合物である。最も好ましい化合物は、式(I I)で表されるものである。

【0024】本発明において有用なチオエーテル化合物の例として下記の化合物が挙げられるが、これらに限定されることはない。

【0025】

【化2】

7	8
<chem>CH3SCH2CH2OH</chem>	1
<chem>HOCH2CH2SCH2CH2OH</chem>	2
<chem>HOCH2CH2SCH2CH2SCH2CH2OH</chem>	3
<chem>HOCH2CH2SCH2CH2SCH2CH2SCH2CH2OH</chem>	4
<chem>HOCH2CH2SCH2CH2OCH2CH2OCH2CH2SCH2CH2OH</chem>	5
<chem>HOCH2CH2OCH2CH2SCH2CH2SCH2CH2OCH2CH2OH</chem>	6
<chem>CH3SCH2CH2CH2NH2</chem>	7
<chem>H2NCH2CH2SCH2CH2NH2</chem>	8
<chem>H2NCH2CH2SCH2CH2SCH2CH2NH2</chem>	9
<chem>H2NCH2CH2OCH2CH2SCH2CH2SCH2CH2OCH2CH2NH2</chem>	10
<chem>H2NCH2CH2SCH2CH2OCH2CH2SCH2CH2NH2</chem>	11
	2 BF4-
	12
	13
	14
	15
<chem>H2N(NH)CNHC2CH2SCH2CH2SCH2CH2NHC(NH)2·2HCl</chem>	16
<chem>[(CH3)3NCH2CH2SCH2CH2SCH2CH2N(CH3)3]2+2Cl-</chem>	17

【0026】本発明において使用するのに好ましいチオエーテルは、番号3、7、12、13、14、15、16及び17を付した化合物である。本発明の範囲には、所望により2種以上のチオエーテル化合物を併用して定着速度を促進することも含まれる。

【0027】本発明において有用なチオエーテル化合物のさらに別の例として、米国特許第2, 521, 926号、同第3, 033, 765号、同第3, 038, 805号、同第3, 057, 724号、同第3, 062, 646号、同第3, 201, 242号、同第3, 271, 157号、同第3, 506, 443号、同第3, 574, 628号、同第3, 574, 709号、同第3, 622, 329号、同第3, 625, 697号、同第3, 813, 247号、同第3, 958, 992号、同第4, 057, 429号、同第4, 126, 459号、同第4, 211, 559号、同第4, 211, 562号、同第4, 251, 617号、同第4, 267, 256号、同第4, 695, 534号、同第4, 695, 535号、同第4, 713, 322号、同第4, 782, 013号及び同第5, 041, 367号明細書、カナダ国特許第1, 281, 580号明細書、英國特許第1, 510, 651号明細書並びに歐州特許出願公開第216, 973号公報に記載されているチオエーテル置換ハロゲン化銀溶剤、定着主薬、乳剤増感剤及び現像促進剤；米国特許第2, 748, 000号明細書に記載され

ているチオエーテル含有ジカルボン酸；米国特許第3, 021, 215号及び同第3, 615, 507号明細書に記載されているチオエーテル含有有機ジオール；米国特許第3, 241, 966号及び同第4, 201, 585号明細書に記載されているチオエーテル含有ポリアルキレンオキシド化合物；米国特許第4, 695, 529号、同第4, 908, 300号、同第4, 914, 009号及び同第5, 002, 860号明細書に記載されているチオエーテル含有漂白促進剤；米国特許第4, 804, 618号明細書に記載されているチオエーテル含有金属キレート化化合物及びそれらの金属錯体；米国特許第4, 960, 683号明細書及び歐州特許出願公開第458, 277号公報に記載されているチオエーテル含有化合物；並びに米国特許第5, 011, 763号明細書に記載されているアミン含有チオエーテル化合物、が挙げられる。

【0028】本発明のチオエーテル化合物は定着液に溶解させてるので、水性の定着液に可溶性でなければならない。それらは、定着液補充液から、または（フィルムによる持ち込みによって）定着液直前の溶液から定着液へ導入されるか、或いは別のチオエーテル含有処理液のオーバーフローを定着液中へ導入することによって取り入れられる。定着液におけるチオエーテル化合物の濃度は、約 $1 \times 10^{-4}$ モル～約 $5 \times 10^{-1}$ モル、より好ましくは約 $1 \times 10^{-3}$ モル～約 $2 \times 10^{-1}$ モル、そして最も

好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-1}$ モルの範囲とすべきである。

【0029】本発明の写真要素は、亜硫酸塩定着液による定着時に、①少なくとも1種の高塩化物銀乳剤または②漂白能を有する処理液による現像銀の漂白で生じる少なくとも1種の塩化銀析出物のどちらかを含むものであればいずれの写真記録材料であってもよい。この写真要素の他の乳剤は任意のハロゲン化物含有を有することができる。例えば、この写真要素は、臭化銀乳剤またはヨウ化銀乳剤を含有してもよい。適当な要素の例として、マイクロフィルム、グラフィックアーツ写真記録材料、X線写真記録材料、スキャナー写真記録材料及びCR-T写真記録材料をはじめとする黑白写真フィルム及び印画紙；カラーネガ印画紙及びフィルム、カラー写真トランスペレンシーまたはディスプレー材料、カラープリントフィルム、並びにリバーサルカラーフィルム及び印画紙が挙げられる。

【0030】本発明の定着液によって定着される写真要素の塩化銀は、粗粒子、中粒子または微粒子の塩化銀乳剤であることができる。この乳剤は、必要に応じて化学増感や分光増感されていてもよい。塩化銀乳剤は任意の晶癖、例えば立方体、八面体、球体、平板状及び双晶構造をとることができる。それらは単分散乳剤であっても多分散乳剤であってもよい。塩化銀乳剤は、90モル%を上回る塩化銀、好ましくは95モル%を上回る塩化銀を含むことが必要であり、またヨウ化銀が存在する場合にはそれらは約1モル%未満、好ましくは約0.6モル%未満でなければならない。

【0031】本発明の定着液によって定着される写真要素の塩化銀は、再ハロゲン化剤として塩化物を使用する漂白液において現像銀を漂白することから生じる塩化銀析出物であってもよい。このような塩化銀は、カラーネガ処理またはカラーリバーサル処理における漂白の際に生成させることもできる。このような析出物のハロゲン化銀粒子は少なくとも90モル%が塩化銀でなければならない。このような析出物はまた、臭化銀またはヨウ化銀だけを実質的に含み塩化銀はまったく含有しない乳剤を現像する第一の現像工程に続りリバーサル黑白処理の漂白工程において生成させることもできる。この方法では、漂白工程で生成したAgClを亜硫酸塩定着液で溶解、除去しながら未現像のAgBr及びAgIを実質的に溶解させずに残すことができ、その後これらを現像することでリバーサル（ポジ）像を形成することができる。

【0032】定着主薬として亜硫酸塩を含む定着液だけを用いて写真材料を定着する場合、すなわち、別の新たな定着液をまったく使用しない場合には、定着すべきハロゲン化銀のすべてが90モル%を上回る塩化銀、好ましくは95モル%を上回る塩化銀を含むことが好ましく、そしてヨウ化銀が存在する場合にはそれは約1モル

%未満、好ましくは約0.6モル%未満でなければならない。亜硫酸塩定着液による定着前に漂白組成物を使用して現像銀を酸化する場合には、この漂白組成物は好ましくは臭化物またはヨウ化物を含有すべきではない。というのは、これらのハロゲン化物は漂白の際にフィルム内で臭化銀やヨウ化銀を生成するからである。臭化銀またはヨウ化銀は亜硫酸塩定着液で定着することが困難である。

【0033】亜硫酸塩は、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸マグネシウムもしくは亜硫酸カルシウムまたはこれら亜硫酸塩の混合物によって提供することができる。別法として、1種以上の重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、重亜硫酸アンモニウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、等を使用して亜硫酸定着主薬を提供することもできる。定着液中の亜硫酸塩濃度は、約0.05Mから処理液における溶解度に至る程度までの範囲をとることができるが、約0.1M～2Mの濃度範囲が好ましい。定着液のpHは約6～約12までの範囲にあることができる。一般には、亜硫酸塩による定着が最も迅速であることから、好ましくは約7～12、最も好ましくは約7～11のpH領域が選ばれる。この最も好ましいpH領域7～11にある場合、定着液から刺激性のアンモニア蒸気を発生させないために、アンモニウムイオンまたはアンモニアが定着液に含まれないことが好ましい。定着液は、必要に応じてチオ硫酸塩を含有することはできるが、但し、チオ硫酸塩の濃度は約0.05モルを越えてはならない。溶液のpHを制御するため、上記の亜硫酸塩または重亜硫酸塩源、クエン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩、リン酸塩、等をはじめとする各種の緩衝剤を定着液に使用してもよい。

【0034】本発明において採用される定着時間は重要ではない。所望により定着時間を長くしたり短くすることができる。定着時間を長くする場合には、一般に亜硫酸塩含有量を低下させることができるので、本発明による環境上の利点が最適化される。こうして、例えば、240秒や480秒、またはそれ以上長い定着時間を設定することができる。しかしながら、処理量を高めるためには比較的短い定着時間を採用する方が好ましい。本発明のチオエーテル化合物を導入することによって、処理の定着時間を最も短くすることが可能になる。例えば、本発明の定着工程を約10秒程度の短時間で実施することができる。好ましい定着時間は10～480秒である。

【0035】この定着工程は画像形成処理全体における個別の工程であるため、本発明では、塩化銀の定着工程が処理全体の一部を成す限り、黑白またはカラー写真記録材料についていずれの処理順序でも考えられる。処理順序や方法の例が、Research Disclosure (1989年12月、Item 308119)

11

及びResearch Disclosure (1978年12月、Item 17643) に記載されている。黑白写真記録材料の処理における典型的な処理順序は、現像工程、定着工程、最終水洗または安定化工程の順になる。1工程以上の別の新たな処理工程、例えば別の水洗工程が、現像工程、定着工程、最終水洗工程または安定化工程の前にくる場合もある。これらの別の工程には、現像工程前の前浴及び／または水洗処理並びに現像工程後の停止浴及び／または水洗処理が含まれる場合もある。

【0036】カラー写真記録材料の処理における典型的な処理順序は、1工程以上の発色現像工程に続き、漂白、漂白定着及び／または定着工程を含む1工程以上の一連の脱銀工程を含む。このような処理の例として、カラーネガフィルム用のKodak社製C-41処理及びKodak社製ECN-2処理、カラーリバーサルフィルム用のKodak社製E-6処理及びKodak社製K-14処理、並びにカラーベーパー用のKodak社製RA-4処理が挙げられる。本発明の処理は、脱銀順序において定着工程を含まなければならない。一般には、最後の漂白定着工程または定着工程の後に水洗または安定化工程が続くことが好ましいが、本発明の実施には必ずしも必要ではない。1工程以上の別の新たな処理工程、例えば別の水洗工程が、発色現像工程、漂白工程、漂白定着工程、定着工程及び／または安定化工程の前にくる場合もある。

【0037】本発明で考えられる写真処理順序の例を以下に列挙する。黑白現像工程／定着工程／水洗または安定化工程；黑白現像工程／漂白工程／定着工程／カブリ工程／黑白現像工程／水洗または安定化工程；黑白現像工程／カブリ工程／発色現像／漂白工程／定着工程／水洗または安定化工程；発色現像／漂白工程／定着工程／水洗または安定化工程；発色現像／漂白定着工程／定着工程／水洗または安定化工程；発色現像／定着工程／漂白工程／定着工程／水洗または安定化工程；発色現像／定着工程／漂白工程／定着工程／水洗または安定化工程；発色現像／定着工程／漂白工程／定着工程／水洗または安定化工程；発色現像／定着工程／漂白工程／定着工程／水洗または安定化工程

【0038】上記処理順序において、\*印を付した定着工程が本発明の定着工程である。本発明で考えられる上記処理順序の変型例として、脱銀順序に先立つ発色現像工程前の前浴または水洗処理、黑白現像工程、停止浴、化学カブリ工程及び1工程以上の発色現像工程を含む順序；脱銀順序に先立つ発色現像工程後の停止浴及び／または水洗処理を含む順序；並びに漂白工程または漂白定着工程前の漂白促進剤浴及び／または水洗工程を含む順序、が挙げられる。

【0039】本発明の写真要素は非発色銀像形成要素であることができる。それらは単色要素であっても多色要

10

12

素であってもよい。典型的に、多色要素は、可視スペクトルの三つの主領域の各々に対して感受性のある色素像形成単位を含有する。各単位は、スペクトルの一定領域に対して感受性のある単一乳剤層または複数乳剤層を含むことができる。像形成単位をはじめとする写真要素の層は、当該技術分野で周知の各種順序で配置することができる。別のフォーマットとして、スペクトルの三つの主領域の各々に対して感受性のある乳剤を、例えば、1982年12月7日発行のWhitmoreの米国特許第4,362,806号明細書に記載のマイクロペッセルを使用することによって、セグメント化された単一の層として配置することもできる。写真要素は、フィルタ一層、中間層、オーバーコート層、下塗層、等のようさらには別の層を含有することができる。本発明は、Research Disclosure (1992年11月、No. 34390) に記載のような磁性裏引きを含有する写真要素に特に有用なことがある。

【0040】本発明の乳剤及び要素に使用するための適当な材料についての以下の記載では、Kenneth Mason Publications社 (Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ, 英国) より発行されたResearch Disclosure (1989年12月、Item 308119) を参照することとし、その記載を本明細書に取り入れるものとする。この刊行物を以降「Research Disclosure」と称する。

【0041】本発明の要素において用いられるハロゲン化銀乳剤はネガ型であってもポジ型であってもよい。適当な乳剤とその調製の例がResearch DisclosureのセクションI及びII並びにその中に引用されている刊行物に記載されている。その他の適当な乳剤は、米国特許第5,176,991号 (Jonesら)、同第5,176,992号 (Maskaskyら)、同第5,178,997号 (Maskasky)、同第5,178,998号 (Maskasky)、同第5,183,732号 (Maskasky) 及び同第5,183,239号 (Maskasky) 明細書に記載されているような (111) 平板状粒子塩化銀乳剤、並びに1993年3月31日発行の欧州特許出願公開第534,395号 (Brustら) 明細書に記載されているような (100) 平板状粒子塩化銀乳剤である。本発明の写真要素の乳剤層及びその他の層に適したベヒクルの一部が、Research DisclosureのセクションIXとその中に引用されている刊行物に記載されている。

【0042】ハロゲン化銀乳剤は様々な方法で化学増感や分光増感することができ、そのような例がResearch DisclosureのセクションIII及びIVに記載されている。本発明の要素は、Research DisclosureのセクションIXとその中に引用されている刊行物に記載されている。

30

40

50

ch DisclosureのセクションVIII、パラグラフD、E、F及びG並びにその中に引用されている刊行物に記載されているものをはじめとする（但し、これらに限定はされない）各種色素生成カプラーを含むことができる。これらのカプラーは、Research DisclosureのセクションVIII、パラグラフC及びその中に引用されている刊行物に記載されているように、要素や乳剤に内蔵させることができる。

【0043】本発明の写真要素またはその個々の層は、とりわけ、蛍光増白剤（Research Disclosure、セクションVの例）、カブリ防止剤及び安定剤（Research Disclosure、セクションVIの例）、ステイン防止剤及び画像色素安定剤（Research Disclosure、セクションVIII、パラグラフI及Jの例）、光吸収物質及び光散乱物質（Research Disclosure、セクションVIIIの例）、硬膜剤（Research Disclosure、セクションXの例）、可塑剤及び滑剤（Research Disclosure、セクションXIの例）、帯電防止剤（Research Disclosure、セクションXIIの例）、

10

セクションXIIIの例）、帯電防止剤（Research Disclosure、セクションXIIIの例）、マット剤（Research Disclosure、セクションXVIの例）並びに現像調節剤（Research Disclosure、セクションXXIの例）を含有することができる。

【0044】写真要素は、Research Disclosure、セクションXVII及びその中に引用されている文献に記載されたもの（但し、これらに限定はされない）をはじめとする各種支持体の上に塗布することができる。

【0045】

【実施例】以下、実施例を掲げて本発明をさらに説明するが、これらの実施例が本発明を限定することはない。

【0046】実施例1

AgCl含有量が9.8モル%を上回る長さ305mm、幅16mmのストリップ状の塩化銀カラー印画紙（EK TACOLOR EDGE Paper）に適当な露光を施した後、そのストリップを下記のように処理液に逐次接触させることによって処理した。

【0047】

処理工程	処理時間	処理温度	処理液体積	攪拌種類*
発色現像	45秒	35°C (95°F)	8	1
停止浴	30秒	35°C (95°F)		1
水洗	30秒	32°C (90°F)	8	2
漂白浴	120秒	35°C (95°F)		3
水洗	120秒	32°C (90°F)	8	2
定着浴	b)	35°C (95°F)	2	3
水洗	120秒	32°C (90°F)	8	2
安定化浴	60秒	35°C (95°F)	8	4

【0048】a) 処理液において使用した攪拌種類は以下のとおりである。

- 1) 溶液タンク底部の有孔平板を通して一定の空素ガス気泡を吹き込むことによって溶液を連続攪拌した。
- 2) タンクの底部に新鮮な水を一定流入し、そのオーバーフローをドレインへ排水することによって溶液を攪拌した。
- 3) 溶液タンク底部の有孔平板を通して一定の空気気泡を吹き込むことによって溶液を連続攪拌した。

30 4) 溶液を攪拌せずに静止させておいた。

【0049】b) 定着液におけるハロゲン化銀の除去速度及び印画紙を完全に定着するのに要する時間を測定するため、定着時間を変えて印画紙を定着した。この印画紙は、0.753g/m<sup>2</sup>（銀量基準）の定着すべき塩化銀と、0.01g/m<sup>2</sup>の臭化物と、0.005g/m<sup>2</sup>のヨウ化物とを含有した。

【0050】各処理液（それぞれ水溶液である）の組成は以下のとおりである。

成分	濃度
<u>発色現像剤</u>	
炭酸カリウム	21.2 g/L
重炭酸カリウム	2.8 g/L
塩化カリウム	1.6 g/L
臭化カリウム	7.0 mg/L
トリエタノールアミン	12.4 g/L
N, N-ジエチルヒドロキシルアミン	4.6 g/L
4-(N-エチル-N-(β-メタヌスルホンアミド-エチル)アミノ-2-メチルアニリンセスキスルフェート	
1水和物	5.0 g/L
1-ヒドロキシエチル-1, 1-ジホスホン酸	0.7 g/L

15	16
Phorwit REU	2.3 g/L
硫酸リチウム	2.7 g/L
pH	10.0
<u>停止浴</u>	
硫酸	10.0 mL/L
<u>漂白浴</u>	
過酸化水素 (30% 水溶液)	100 mL/L
塩化カリウム	5.0 g/L
重炭酸カリウム	25.0 g/L
pH	10
<u>定着浴</u>	
定着液の配合組成は下記の表に記載	
<u>安定化浴</u>	
PHOTO-FLO 200 溶液 (Eastman Kodak 社製)	5.0 mL/L

【0051】定着工程では、3種類の定着液のうち1種を使用し、これらの定着処理を比較した。定着液の内容物を以下の表に示す。定着液のpHは9とした。2種類の定着液は亜硫酸ナトリウムを含んだ。亜硫酸ナトリウム定着液のうちの一方が化合物3を含有した。第三の定着液は化合物3だけしか含有しなかった。

定着液	亜硫酸塩 (M)	化合物3 (M)	pH	備考
1	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (0.21)		9	比較例
2	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (0.20)	0.01	9	本発明
3	—	0.01	9	比較例

【0053】定着工程中、印画紙試料を一定の時間間隔において取り出し、その後水洗し、安定化し、そして乾燥した。印画紙のD<sub>111</sub>領域内に残存する銀量をX線蛍光法で測定した。規定の時間内に各定着液によって印画紙

※紙から除去された銀量と、印画紙を完全に定着するのに要した時間とを表1に記載する。

#### 【0054】

表1

定着液	定着時間	除去銀量	完全定着に要した時間	備考
1	50秒	0.481 g/m <sup>2</sup>	80秒以上	比較例
3	50秒	0.216 g/m <sup>2</sup>	500秒以上	比較例
2	50秒	0.753 g/m <sup>2</sup>	50秒	本発明

【0055】表1の結果は、亜硫酸塩定着主薬による塩化銀乳剤の定着を加速促進する上でチオエーテル化合物3が有効であることを示している。0.2Mの亜硫酸塩定着液にさらに0.01Mの亜硫酸塩を添加した〔定着液1〕よりも、0.2Mの亜硫酸塩定着液へ0.01Mのチオエーテル化合物3を添加した〔定着液2〕の方が、定着速度がはるかに高くなる。印画紙を定着するのに要する時間は37%以上短縮される。その上、チオエーテル化合物3を含有する亜硫酸塩定着液〔定着液2〕による塩化銀除去速度の増加は、化合物3だけを含む定着液〔定着液3〕による除去速度と亜硫酸塩だけを含む定着液〔定着液1〕による除去速度とを足して得られる予期できる増加を上回るものである。例えば、50秒後について見ると、定着液1による除去銀量(0.481 g/m<sup>2</sup>) + 定着液3による除去銀量(0.216 g/m<sup>2</sup>) = 0.697 g/m<sup>2</sup>は、本発明の定着液2による除去銀量(0.753 g/m<sup>2</sup>)よりも少ない。

40

【0056】定着液2による50秒の定着工程後、カラ一印画紙の脱銀は、D<sub>111</sub>領域及びD<sub>1111</sub>領域共に完全であった。

#### 【0057】実施例2

酢酸セルロースのフィルム支持体上に以下の層を順に塗布することによって、塩化銀写真コーティングを作製した。

第1層：立方晶の塩化銀乳剤（銀量で約2.1 g/m<sup>2</sup>）とゼラチン(15.1g/m<sup>2</sup>)を含む塩化銀乳剤層

第2層：1.75%（コーティング中の全ゼラチン重量基準）のゼラチン硬膜剤〔ビス(ビニルスルホニルメチル)エーテル〕を含むゼラチン(1.08g/m<sup>2</sup>)を含む保護オーバーコート

【0058】長さ305mm、幅16mmのストリップ状の上記コーティングを下記のように処理した。

#### 【0059】

処理工程	処理時間	処理温度	処理液体積	攪拌種類
水道水				

17

予備浸漬	600秒	35°C (95°F)	8	1
定着浴	20秒間隔	38°C (100°F)	2	2
水洗	180秒	35°C (95°F)	8	1
安定化	60秒	38°C (100°F)	8	3

【0060】a) 処理液において使用した攪拌種類は以下のとおりである。

1) タンクの底部に新鮮な水を一定流入し、そのオーバーフローをドレンへ排水することによって溶液を攪拌した。

2) 溶液タンク底部の有孔平板を通して一定の空気泡を吹き込むことによって溶液を連続攪拌した。

3) 溶液を攪拌せずに静止させておいた。

【0061】定着浴：定着工程では、5種類の定着液の\*

定着液	亜硫酸塩 (M)	化合物3 (M)	pH	備考
1	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (0.21)		9	比較例
2	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (0.20)	0.01	9	本発明
3	K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (0.21)		9	比較例
4	K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (0.20)	0.01	9	本発明
5	—	0.01	9	比較例

【0063】安定化浴：安定化処理液は、水道水1リットル当たり5mLのPHOTO-FL0 200溶液(Eastman Kodak社製)を含有した。

【0064】定着工程中、コーティング試料を一定の時間間隔で取り出し、その後水洗し、安定化し、そして乾燥した。

\*うち1種を使用し、これらの定着処理を比較した。定着液の内容物を以下の表に示す。定着液のpHは9とした。2種類の定着液は亜硫酸ナトリウムを含み、また2種類の定着液は亜硫酸カリウムを含んだ。亜硫酸ナトリウム定着液のうちの一方と亜硫酸カリウム定着液のうちの一方とが化合物3を含有した。第五の定着液は化合物3だけしか含有しなかった。

【0062】

20※乾燥した。フィルム内に残存する銀量をX線蛍光法で測定した。規定の時間内に各定着液によってフィルムから除去された銀量と、フィルムを完全に定着するのに要した時間とを表2に記載する。

【0065】

表2

定着液	定着時間	除去銀量	完全定着に要した時間	備考
1	40秒	0.839 g/m <sup>2</sup>	200秒	比較例
5	40秒	0.312 g/m <sup>2</sup>	200秒以上	比較例
2	40秒	1.313 g/m <sup>2</sup>	100秒	本発明
3	40秒	0.818 g/m <sup>2</sup>	200秒	比較例
5	40秒	0.312 g/m <sup>2</sup>	200秒以上	比較例
4	40秒	1.205 g/m <sup>2</sup>	100秒	本発明

【0066】表2の結果は、亜硫酸塩定着主葉による塩化銀乳剤の定着を加速促進する上でチオエーテル化合物3が有効であることを示している。0.2Mの亜硫酸塩定着液にさらに0.01Mの亜硫酸塩を添加した〔定着液1または定着液3〕よりも、0.2Mの亜硫酸塩定着液へ0.01Mのチオエーテル化合物3を添加した〔定着液2または定着液4〕の方が、定着速度がはるかに高くなる。フィルムを定着するのに要する時間は半分に短縮される。その上、チオエーテル化合物3を含有する亜硫酸塩定着液〔定着液2及び定着液4〕による塩化銀除去速度の増加は、化合物3だけを含む定着液〔定着液

5〕による除去速度と亜硫酸塩だけを含む定着液〔定着液1及び定着液3〕による除去速度とを足して得られる予期できる増加を上回るものである。例えば、40秒後について見ると、定着液1による除去銀量(0.839 g/m<sup>2</sup>) + 定着液5による除去銀量(0.312 g/m<sup>2</sup>) = 1.151 g/m<sup>2</sup>は、本発明の定着液2による除去銀量(1.313 g/m<sup>2</sup>)よりも少ない。

40 【0067】本発明をその特別な実施態様を参照しながら詳細に説明したが、当業者であれば、本発明の精神及び範囲を逸脱しない各種の変更や置換を実施できることは明白である。

フロントページの続き

(72)発明者 ステュアート テラヌス ゴードン  
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14534,  
ピツツフォード、コロニアル パークウェ  
イ 25ジェイ